



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 13 452 A1** 2004.01.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 13 452.2**  
(22) Anmeldetag: **26.03.2003**  
(43) Offenlegungstag: **15.01.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08J 3/12**  
**B23K 26/00, B22F 7/02, C08J 7/16**

(66) Innere Priorität:  
**202 20 325.5 18.06.2002**

(71) Anmelder:  
**DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE**

(72) Erfinder:  
**Pfeifer, Rolf, Dipl.-Ing., 89173 Lonsee, DE; Shen, Jialin, Dr.-Ing., 89134 Blaustein, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Lasersinterverfahren mit erhöhter Prozessgenauigkeit und Partikel zur Verwendung dabei**

(57) Zusammenfassung: Bei dem Rapid Prototyping Verfahren des selektiven Lasersinterns treten Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, die zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchem die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Partikel verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweiterungstemperatur nicht mehr als circa 70°C beträgt.

## Beschreibung

## Aufgabenstellung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Selektives Lasersinterverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 7 und Partikel zur Verwendung dabei gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Derartige Verfahren und Partikel sind bereits aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

## Stand der Technik

[0002] Selektives Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering) ist ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem eine in einen Bauraum absenkbar Plattform (Baurauboden) eine Partikelschicht trägt, die durch einen Laserstrahl in ausgewählten Bereichen erhitzt wird, so dass die Partikeln zu einer ersten Schicht verschmelzen. Anschließend wird die Plattform um etwa 20 bis 300  $\mu\text{m}$  (je nach Partikelgröße und -art) nach unten in den Bauraum gesenkt und eine neue Partikelschicht aufgebracht. Der Laserstrahl zeichnet wieder seine Bahn und verschmilzt die Partikeln der zweiten Schicht miteinander sowie die zweite mit der ersten Schicht. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Partikelkuchen und in ihm ein Bauteil, zum Beispiel eine Spritzgussform.

[0003] Innerhalb des Bauraums erfahren bestimmte Bereiche – abhängig von der Geometrie des herzustellenden Bauteils – für einen längeren oder kürzeren Zeitraum eine Erwärmung durch den Laserstrahl während andere gar nicht erwärmt werden. Außerdem wird nur die jeweils oberste Partikelschicht durch den Laser erwärmt, die unteren Schichten geben die aufgenommene Wärme an ihre Umgebung und kühlen ab. Die Folge sind inhomogene Temperaturverteilungen und thermische Spannungen innerhalb des Partikelkuchens, die zu Bauteilverzug führen können.

[0004] Bereits in der DE 690 31 061 T2 wird vorgeschlagen, die Partikelschichten vorzuheizen, so dass der Energiestrahle nur noch eine geringe Menge Energie einbringen muss, um die Partikeln zu verbinden. Gleichzeitig bewirkt diese Maßnahme, dass die Temperaturdifferenzen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen einer Schicht verringert werden – auch wenn dies in der DE 60 31 061 T2 nicht offenbart ist.

[0005] Es treten jedoch weiterhin Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, wobei insbesondere die erstgenannten zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

[0006] Als Korrekturmaßnahme wird daher in der DE 101 08 612 A1 A1 vorgeschlagen mittels einer segmentierten Bauraummantelheizung den üblichen dreidimensionalen Temperaturgradienten zwangsweise durch einen annähernd eindimensionalen (in Richtung auf den Baurauboden) zu ersetzen.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren sowie Partikeln zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchen die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst, in dem die absolute Temperaturdifferenz zwischen den bestrahlten Bereichen und deren Endtemperatur, also der Raumtemperatur, durch die Verwendung geeigneter Materialien gesenkt wird. Geeignete Materialien sind solche, die eine Erweichungstemperatur von weniger als circa 70°C aufweisen. Dabei ist der Begriff Erweichungstemperatur nicht eng auszulegen, sondern dem Fachmann ist klar, dass darunter eine Temperatur zu verstehen ist, bei der die Partikeln eine Bindung mit angrenzenden Partikeln eingehen. Dazu kann ein teilweises Schmelzen erforderlich sein, aber z. B. bei Polymeren kann auch ein Erweichen (unterhalb der Glasübergangstemperatur) genügen oder es ist auch denkbar, dass die Aktivierungsenergie für eine chemische Bindung überschritten wird.

[0009] Die Erfindung ist in Bezug auf die zu verwendenden Partikeln und das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen.

[0010] Die Aufgabe wird bezüglich der zu schaffenden Partikeln erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS) geeignet sind (also ihr Durchmesser kleiner als circa 300  $\mu\text{m}$  ist) und sie enthalten

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material
- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material, (weitere Komponenten sind optional)

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material, und die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.

[0011] Geeignete zweite Materialien können Legierungen mit niedriger Erweichungstemperatur sein, die z. B. in Schmelzsicherungen (vgl. z. B. JP 2001143588 A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge  $\geq 16$  (z. B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne (vgl. nachfolgende Definition und Beispiele).

[0012] Die Erweichungstemperatur des zweiten Materials von circa 70°C oder weniger ermöglicht im Vergleich zu bisher verwendeten Partikeln das Lasersintern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und somit auch eine wesentlich niedrigere Temperaturdifferenz zwischen bestrahlten Partikeln und der üblichen Raumtemperatur in der Größenordnung von 20°C. Versuche zeigen, dass mit der niedrigeren maximalen Temperaturdifferenz auch die Tempera-

turhomogenität des gesamten Bauraums verbessert wird.

[0013] Materialien mit wesentlich höheren Erweichungstemperaturen bedingen größere Temperaturinhomogenitäten und somit geringere Bauteilgenauigkeit, die für Präzisionsanwendungen nicht mehr ausreicht. Materialien mit wesentlich niedrigeren Erweichungstemperaturen können nur vergleichsweise aufwendig über längere Zeit gelagert werden, da sichergestellt werden muss, dass sie sich nicht unbeabsichtigt verbinden. Im Sommer sind jedoch Temperaturen von über 30°C im Schatten und von über 50°C in der Sonne auch in Deutschland erreichbar und deshalb könnte es zu unbeabsichtigten Materialerweichungen und -verbindungen kommen. Daher ist es vorteilhaft zweite Materialien mit Erweichungstemperaturen > 30°C, vorzugsweise größer 50°C, zu verwenden.

[0014] Als weiteren Vorteil ermöglicht die Verwendung erfindungsgemäßer Partikel eine wesentlich größere Prozessgeschwindigkeit. Die üblichen SLS-Vorrichtungen sind weiter verwendbar (vgl. z.B. DE 102 31 136 A1) aber aufgrund der niedrigeren Erweichungstemperaturen ist zum Sintern nur ein wesentlich niedrigerer Energieeintrag erforderlich. Dieser ist bei gleicher Laserleistung mit höherer Verfahrensgeschwindigkeit des Laserscanners und somit höherer Prozessgeschwindigkeit erzielbar. Außerdem kühlt das gesinterte Bauteil wesentlich schneller auf Raumtemperatur ab.

[0015] Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Sprühtrockner aufgebracht.

[0016] Im Wirbelschichtreaktor werden die Kerne fluidisiert (verwirbelt) und es erfolgt eine Zufuhr des zweiten Materials durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung (in einem geeigneten Lösungsmittel), Suspension oder Dispersion. Ebenso kann das zweite Material aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden und mit den Kernen agglomerieren.

[0017] Je nach Verweilzeit des Partikelmaterials in der Beschichtungsvorrichtung können die Partikel (eines einzelnen ersten Materials oder eines Materialgemisches) einzeln beschichtet werden, oder mittels des zweiten Materials als Binderphase zu Granulaten aufgebaut werden. Die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung lässt sich beispielsweise über die Konzentration des zweiten Materials in der eingesprühten Lösung/Suspension/Dispersion, die Verweilzeit und die Temperatur im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen.

[0018] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer. Dabei ist der Begriff Polymer wieder weit auszulegen. Er beschränkt sich nicht nur auf die typischen Kunststoffe, sondern umfasst auch Poly-

lefine (Wachse), Polysäuren und -Basen, metallorganische Polymere, Polymerblends und Polymere im weitesten Sinne, deren Erweichungstemperaturen nicht über 70°C liegen. Vorteilhaft ist es, wenn diese bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Die so definierte Gruppe ist ausreichend groß, um für beliebige Kernmaterialien chemisch und/oder physikalisch angepasste Beschichtungen auswählen zu können. So kann beispielweise die Polarität gezielt ausgewählt werden oder auch die sterische Polymerstruktur. Für spezielle Anforderungen kann die Beschichtung jedoch weitere Komponenten aufweisen, z. B. Tenside zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Haftvermittler zum Kern, Mikrosinterpartikeln für einen zweiten Sinterschritt und weitere Bestandteile.

[0019] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral (PVB). Einerseits kann anhand des Acetalisierungsgrades die Erweichungstemperatur gezielt ausgewählt werden (Es gibt eine Reihe ungeeigneter Polyvinylacetale und -butyrale mit Erweichungstemperaturen über 100°C, aber auch eine große Zahl geeigneter mit Erweichungstemperaturen unter 70°C. Andererseits sind die Polyvinylacetale in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und somit ist ein so verbundenes Bauteil grundsätzlich sehr haltbar. Andererseits ist es für den Feinguß, insbesondere von Kernen, geeignet, da es nahezu ohne Restasche ausbrennbar ist. Generell ist es für eine Feingußanwendung der SLS-Bauteile vorteilhaft, wenn die Beschichtung zumindest restaschearm ist.

[0020] weitere geeignete Beschichtungsmaterialien sind in geeigneten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN zu finden: So eignen sich Poly(alkylen-di- oder -tri-sulfide), z. B. Poly(methylentrisulfide) mit Erweichungstemperaturen zwischen 55 und 70°C, Poly(ethylenglykole), insbesondere Poly(ethylenglykol)amine oder -amide mit Erweichungstemperaturen zwischen 50 und 65°C, oder auch Copolymere aus Ethylen und linearen Alken(di,tri)olen mit Kettenlänge  $\geq 8$  (z. B. Poly(ethylen-co-10-undecen-1ol), Schmelzpunkt circa 66°C).

[0021] Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels ist die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob. Dies gewährleistet, dass die Partikel nur wenig oder gar kein Wasser aufnehmen und somit über lange Zeit lagerfähig sind ohne unbeabsichtigt zu verklumpen.

[0022] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer. Dabei sind die Begriffe wieder weit auszulegen. Metall umfasst auch Halbmetalle, Keramik auch Sand und Ähnliches, und Polymer gemäß der vorherstehenden Definition. Partikeln mit derartigen Kernen und vorstehend beschriebenen Be-

schichtungen ermöglichen die SLS-Herstellung von Bauteilen mit praktisch beliebigen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften.

[0023] Für Feingußanwendungen sind insbesondere Partikeln mit einem Polymethacrylat-Kern, vorzugsweise Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kern, und einer Polyvinylacetal-, vorzugsweise Polyvinylbutyral-, Beschichtung vorteilhaft, da derartige Partikeln nahezu restaschefrei ausbrennbar sind.

[0024] Vorteilhaft ist es auch, wenn der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält. Dabei kann es sich um mindestens zwei Teile desselben Gruppenelementes oder verschiedener Gruppenelemente handeln. Die Teile können lose verbunden sein (Agglomerat) oder fest (Beschichtung/Legierung/Chemische Verbindung, etc.). Dadurch werden die Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des herzustellenden SLS-Bauteils weiter erhöht.

[0025] Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden SLS-Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es folgende Schritte aufweist:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahle, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahleins für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,

wobei

- Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.

[0026] Dadurch werden die vorstehend genannten Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Bauteilqualität sowie der Prozeßgeschwindigkeit erzielt. Diese Vorteile treten nicht nur bei erfindungsgemäßen Partikeln auf, sondern auch bei Partikeln, die nur aus einem einzigen Material bestehen oder homogen zusammengesetzt sind, solange sie nur mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.

[0027] Bei erfindungsgemäßen Partikeln ist es insbesondere in Hinsicht auf die Bauteilgenauigkeit vorteilhaft, wenn die eingekoppelte Strahlungsenergie derart bemessen ist, dass sie nur zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen.

[0028] Vorteilhaft ist es auch, wenn zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau

von circa 2–3° C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien. Dadurch werden Temperaturinhomogenitäten innerhalb einer Schicht und von dieser ausgehend weiter reduziert. Ebenso wird die einzutragende Laserleistung weiter reduziert.

[0029] Für höchste Präzisionsanforderungen kann zusätzlich eine segmentierte Bauraumheizung gemäß der DE 101 08 612 A1 eingesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiel

[0030] Nachfolgend werden anhand mehrerer Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Partikel und Verfahren näher erläutert:

In einem ersten Ausführungsbeispiel werden in einem ansonsten üblichen Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von Gegenständen Partikeln verwendet, die einen Kern aus einem PMMA mit einer Erweichungstemperatur von circa 124° C und eine Beschichtung aus einem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66° C aufweisen. Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung  $\approx$  10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit  $\approx$  5 m/s, Laserspotdurchmesser  $\approx$  0,4 mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Partikeln haben einen mittleren Durchmesser von circa 35  $\mu$ m, wobei die Beschichtung eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7  $\mu$ m aufweist.

[0031] Bei einem derartigen Verfahren unter Verwendung dieser Partikeln erfolgt die Verbindung der Partikeln nur über der erweichten Beschichtungen. Es treten nur geringe Temperaturinhomogenitäten auf, die eine geringe Schwindung und somit hohe Bauteilgenauigkeit bewirken.

[0032] Die Genauigkeit wird noch weiter erhöht, wenn die Partikelschichten auf circa 60° C vorgewärmt werden, da sich dann die Temperaturinhomogenitäten noch deutlich weiter verringern. Die Laserleistung und/oder Vorschubgeschwindigkeit wird entsprechend angepasst. Die Vorwärmung erfolgt mittels einer IR-Bestrahlung der Oberfläche oder bei noch höheren Genauigkeitsanforderungen mittels der segmentierten Mantelheizung gemäß der DE 101 08 612 A1.

[0033] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel werden 1-komponentige Partikeln aus reinem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66° C und einem mittleren Durchmesser von circa 80  $\mu$ m verwendet. Partikeln mit mittleren Durchmessern von circa 50 – 100  $\mu$ m sind ebenfalls geeignet. Die dabei entstehenden Bauteile weisen geringere mechanische Belastbarkeit auf und sind vorwiegend als Modelle oder auch als sog. verlorene Kerne insbesondere bei Feingussanwendungen einsetzbar.

[0034] Für Anwendungen, die höheren physikalischen, insbesondere mechanischen Anforderungen

entsprechen müssen, werden Partikeln mit metallischen und/oder keramischen Kernen und vorzugsweise ebenfalls metallischen Beschichtungen eingesetzt. Als Beschichtungen eignen sich dabei vor allen Legierungen, insbesondere ungiftige Wismut-Blei-Indium-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, die dem Fachmann z. B. als Schmelzsicherungen gemäß der JP 2001143588 A bekannt sind oder Löt-Legierungen wie beispielsweise die Wismut-Blei-Zinn Legierung PAD-165-851 der Stan Rubinstein Assoc., Foxboro, MA 02035 USA (vgl. <http://www.sra-solder.com/pastesp.htm>).

[0035] Bei metallischen Partikeln liegen die mittleren Durchmesser vorzugsweise bei 40-150 µm, für besondere Genauigkeitsanforderungen auch darunter, bei keramischen Partikeln meist unter 150 µm, vorzugsweise bei 15 bis 40 µm, für besondere Anforderungen auch bis zu 5 µm.

### Patentansprüche

1. Partikel zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS)

enthaltend

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material
- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material,

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 dass die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.

2. Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer, enthält.

3. Partikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral, enthält.

4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob ist.

5. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer enthält.

6. Partikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels SLS aufweisend folgende Schritte:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Ziel-

fläche,

- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahle,

so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,

- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden, dadurch gekennzeichnet,

- dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70°C beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau von circa 2–3°C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen